Über den Mechanismus der Kondensation von Zimtaldehyd und Malonsäureester unter Mitwirkung von Natriummethylat

---

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Philosophischen Fakultät
der Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von
Ada Bredt
aus Koblenz.

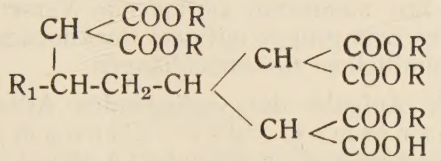
Marburg 1939

BUCHDRUCKEREI JOH. HAMEL, MARBURG/L.

Als Dissertation angenommen am 28. Juni 1938.
Berichterstatter: Prof. Dr. H. Meerwein
Tag der mündlichen Prüfung: 19. Sept. 1938.
Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät.
Dekan: Taeger

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Vor mehreren Jahren hat H. Meerwein[1]) gefunden, daß Zimtaldehyd und andere $\alpha\beta$-ungesättigte Aldehyde, wie Acroleïn, Crotonaldehyd, und α-Methyl-β-äthyl-acroleïn[2]) sich unter Mitwirkung von Natriumalkoholat außerordentlich leicht und unter intensiver Wärmeentwicklung mit Malonsäureester kondensieren. Hierbei reagiert ein Molekül Aldehyd mit drei Molekülen Malonsäureester unter Austritt von einem Molekül Wasser und gleichzeitiger Verseifung einer Estergruppe unter Bildung von Verbindungen vom allgemeinen Typus:

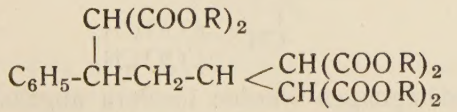


wobei der Platz der Carboxylgruppe vorläufig willkürlich angenommen ist. Die Reaktion vollzieht sich in der Kälte innerhalb weniger Minuten mit fast quantitativer Ausbeute.

Der Cinnamylidenmalonsäureester

$$C_6H_5\text{-}CH{=}CH\text{-}CH{=}C(COOR)_2$$

der sich leicht durch Kondensation von Zimtaldehyd und Malonsäureester unter der katalytischen Mitwirkung von Piperidin[3]) bildet, liefert bei der Kondensation mit Malonsäureester und Natriumalkoholat den Cinnamylidentrismalonsäureester.



So lag es nahe anzunehmen, daß dieser Ester das Zwischenprodukt bei der Bildung der Cinnamylidentrismalonestersäure aus einem Mol. Zimtaldehyd und drei Mol. Malonsäureester unter

1) Annalen **360**, 323 (1908).
2) Carl Caspar. Dissertation, Bonn (1912).
3) Knoevenagel u. Hertz. Ber. **69**, 4483 (1904).

Mitwirkung von einem Mol. Natriumalkoholat darstellt, und daß die Verseifung der einen Estergruppe auf das bei der Bildung des Cinnamylidenmalonesters entstehende Wasser zurückzuführen sei. Indessen gelang es H. Meerwein[4]) auch bei Verwendung äquimolekularer Mengen Zimtaldehyd und Malonsäureester nicht, den Cinnamylidenmalonsäureester oder irgendwelche anderen Zwischenprodukte der Reaktion zu isolieren. Vielmehr entstand stets ausschließlich die Cinnamyliden-**tris**-malonestersäure, wobei die entsprechende Menge Zimtaldehyd unverändert blieb.

Außerdem wurde festgestellt, daß bei der Anlagerung von zwei Mol. Malonsäureester an den Cinnamyliden**mono**malonsäureester zum Cinnamyliden**tris**malonester ein Zusatz von zwei Mol. Wasser keinerlei Verseifung einer Estergruppe bewirkt. Es kann also die Bildung der Cinnamylidentrismalonestersäure nicht die Folge eines normalen Verseifungsvorganges sein, vielmehr muß die überaus glatte, fast momentan verlaufende Verseifung einer einzigen, bestimmten Estergruppe mit dem Reaktionsmechanismus der Kondensation unmittelbar zusammenhängen.

Es war die Aufgabe der vorliegenden Arbeit, den Bildungsmechanismus der Cinnamylidentrismalonestersäure aus Zimtaldehyd und Malonsäureester in Gegenwart von Natriumalkoholat aufzuklären, vor allen Dingen, den Ort der verseiften Estergruppe festzulegen und den Grund für die leichte Verseifung gerade einer Estergruppe aufzufinden.

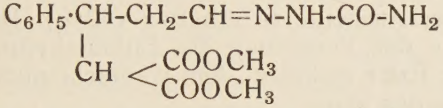
Zunächst ließ sich feststellen, daß es unter etwas abgeänderten Reaktionsbedingungen gelingt, als erstes Reaktionsprodukt in einer Ausbeute von 41% der Theorie den β-Phenylglutaraldehyddikarbonsäure-methylester[5]) folgender Formel zu isolieren:

$$C_6H_5\text{-}CH\text{-}CH_2\text{-}CHO$$
$$\quad\quad|$$
$$\quad CH < \begin{matrix} COOCH_3 \\ COOCH_3 \end{matrix}$$

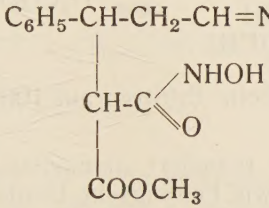
Die Reaktionsbedingungen wurden insofern abgeändert, als man hier das Gemisch von Zimtaldehyd und Malonsäureester im Molverhältnis 1:1 unter Rühren und Einhaltung einer Temperatur von 6—8° langsam in eine Auflösung von zwei Grammatomen Natrium in der zehnfachen Gewichtsmenge Methylalkohol eintropfen läßt.

4) Annalen **360**, 324 (1908).
5) Im Folgenden kurz „Aldehyd-dicarbonsäureester" genannt.

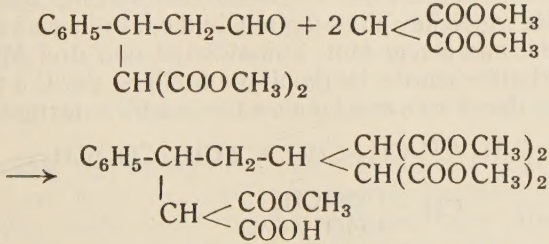
Der Ester löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit violetter Farbe und blaugrüner Floureszenz. Beim Erwärmen und schon kurzem Stehenlassen verschwindet die Fluoreszenz und die Farbe wird weinrot. Ammoniakalische Silberlösung und Fehlingsche Lösung werden reduziert. Mit Semicarbazid entsteht ein Semicarbazon der Formel:



Mit Hydroxylamin erhält man auffallenderweise, auch bei Verwendung des Molverhältnisses 1:1 eine Oximhydroxamsäure der Formel:

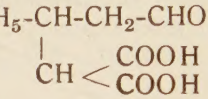


Daß es sich bei diesem Aldehyddicarbonsäureester um das erste Zwischenprodukt bei der Bildung der Cinnamylidentrismalonestersäure handelt, geht daraus hervor, daß man diese Estersäure sehr glatt aus dem Aldehyddicarbonsäureester durch Kondensation mit zwei Molekülen Malonester und einem Molekül Natriummethylat erhalten kann:

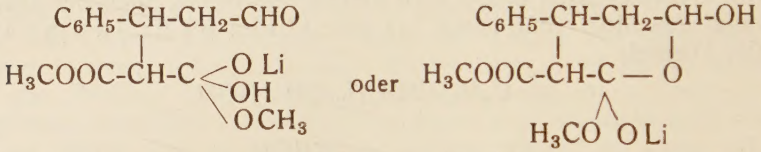


Die Verseifung des Aldehyddicarbonsäureesters bereitete unerwartete Schwierigkeiten, was offenbar mit der großen Reaktionsfähigkeit der der Aldehydgruppe benachbarten CH_2-Gruppe zusammenhängt. Verseifungsversuche mit wässriger und alkoholischer Natronlauge, Kalilauge und Barytwasser führten stets zu hochmolekularen, wasserunlöslichen Kondensationsprodukten. Schließlich gelang es mir bei Verwendung einer wässrigen Lithiumhydroxydlösung und unter Einhaltung be-

stimmter Reaktionsbedingungen die entsprechende Aldehyddicarbonsäure der Formel:



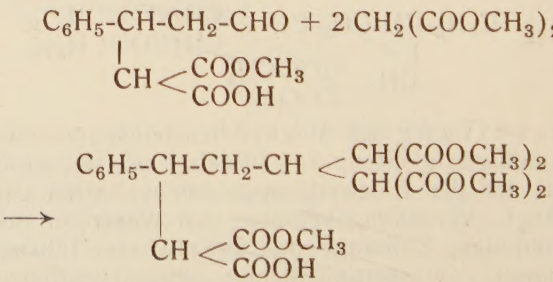
in befriedigender Ausbeute zu erhalten (62%). Hierbei ließ sich als Vorstufe der Verseifung ein Lithiumhydroxyd-Additionsprodukt an den Ester isolieren, dem wahrscheinlich folgende Formel zuerteilt werden kann:



Die Verbindung spaltet beim Erhitzen auf 100° im Vakuum keinen Alkohol ab.

Die Dicarbonsäure reduziert ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung, sowie Fehlingsche Lösung in der Wärme.

Versuche zur partiellen Verseifung des Aldehyddicarbonsäureesters zur Estersäure führten nicht zum Ziel. Dagegen konnte ich dieselbe durch partielle Methylierung der Aldehyddicarbonsäure mit Hilfe von Diazomethan, wenn auch nur in Form eines Öles, erhalten. Da diese Aldehyddicarbonestersäure bei der Kondensation mit 2 Mol. Malonsäuremethylester und Natriummethylat die gleiche Cinnamylidentrisestersäure liefert, welche aus einem Mol. Zimtaldehyd und drei Mol. Malonsäureester erhalten wurde, ist damit die Stellung der Carboxylgruppe in der Trismalonestersäure festgelegt.

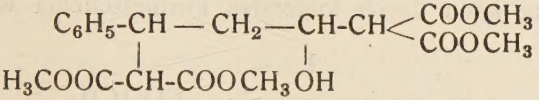


Merkwürdigerweise gelang es mir nicht, die Dicarbonsäure durch CO_2-Abspaltung und darauffolgende Oxydation in die β-Phenyl-

glutarsäure überzuführen. Sehr wahrscheinlich stört bei dieser Reaktion die reaktionsfähige, der Aldehydgruppe benachbarte CH_2-Gruppe.

Eine Aufklärung über den Mechanismus der überraschend leicht erfolgenden Verseifung der einen Estergruppe lieferten die folgenden Versuche.

Läßt man zu einer Mischung von einem Mol. Zimtaldehyd und 2,5 Mol. Malonester und kräftigem Turbinieren bei einer Temperatur von -7^0 bis -6^0 sehr langsam eine Auflösung von $^1/_{10}$ Atom Natrium in 40 ccm absolutem Methylalkohol zutropfen, so gelingt es, das nächste Zwischenprodukt der Kondensation von Zimtaldehyd mit Malonester zur Cinnamylidentrismalonestersäure in Form eines Oxytetracarbonsäureesters von der Formel

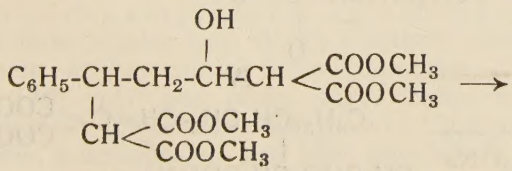


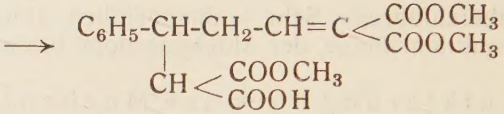
zu erhalten.

Die Anwesenheit der Hydroxylgruppe wurde durch die Reaktion nach Zerewitinoff, die vier Estergruppen wurden durch eine Methoxylbestimmung nachgewiesen.

Daß es sich bei dieser Verbindung tatsächlich um ein Zwischenprodukt bei der Bildung der Cinnamylidentrismalonestersäure handelt, ließ sich unschwer dadurch beweisen, daß diese Estersäure in ausgezeichneter Ausbeute durch Kondensation des Oxytetracarbonsäureesters mit einem Mol. Malonsäureester und Natriummethylat erhalten werden konnte. Bei diesem Schritt muß also die Verseifung der einen Estergruppe vor sich gehen. Auch hier konnte der Reaktionsmechanismus weitgehend aufgeklärt werden.

Der Oxytetracarbonsäureester geht nämlich bei Behandeln mit einer ca. einfach normalen Natriummethylatlösung in der Kälte, rascher noch beim Erwärmen unter Abspaltung von einem Mol. Wasser in das Natriumsalz einer einfach ungesättigten Säure, der Cinnamyliden-bis-malonestersäure über:

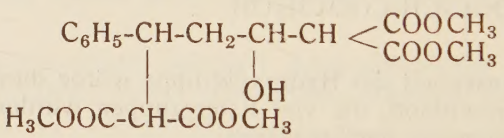




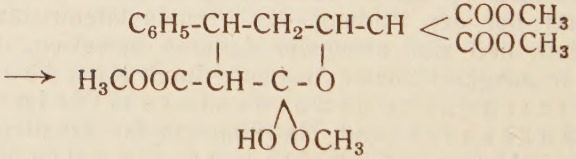
wobei die Lage der Doppelbindung, ebenso wie die Einheitlichkeit der entstandenen Estersäure unsicher ist (s. unten).

Die überraschend leichte Verseifbarkeit der einen Estergruppe im Oxytetracarbonester unter dem Einfluß von Natriummethylat kann man unter der Annahme leicht verstehen, daß sich die Hydroxylgruppe an das Carbonyl einer Estergruppe unter Bildung eines Orthocarbonsäure-derivates (II) addiert, das dann unter Abspaltung von Methylalkohol in das zugehörige Lakton (III) und weiterhin in die ungesättigte Cinnamylidenbismalonestersäure bzw. deren Natriumsalz (IV) übergeht. Dieser Vorgang kann durch folgendes Formelschema wiedergegeben werden:

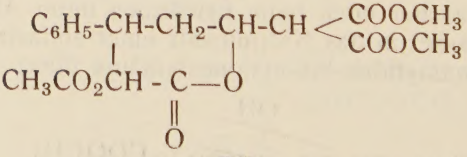
I



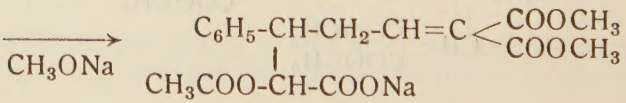
II



III



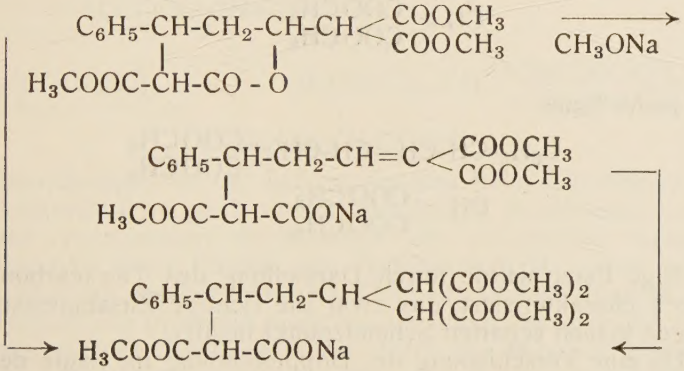
IV



Die Bildung des Orthosäurederivates findet in dem weiter oben beschriebenen Additionsprodukt von Lithiumhydroxyd an den Aldehyddicarbonsäureester eine willkommene Parallele.

Das wiedergegebene Reaktionsschema konnte dadurch noch gestützt werden, daß es mir gelang, den Laktontricarbonsäureester (III) aus dem Oxytetracarbonester (I) durch Behandeln mit Phosphorpentoxyd in Benzollösung darzustellen und zu zeigen, daß er beim Behandeln mit Natriummethylatlösung ebenso wie der Oxytetracarbonester leicht in das Natriumsalz der ungesättigten Cinnamylidenbismalonestersäure übergeht.

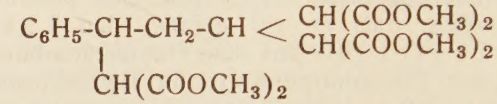
Auch dieser Laktontricarbonsäureester liefert mit Malonsäureester und Natriummethylat in glatter Reaktion die Cinnamylidentrismalonestersäure, wobei es zweifelhaft ist, ob dieser Übergang durch direkte Anlagerung von Natriummalonester an das Lakton oder über den Umweg der ungesättigten Cinnamylidenbismalonestersäure erfolgt:



Da die Aufspaltung des Laktonringes, erkennbar an dem Alkaliverbrauch, durch eine methylalkoholische Lösung von Natriummalonester schneller erfolgt, als durch das Natriummethylat allein, ist der direkte Weg der wahrscheinlichere.

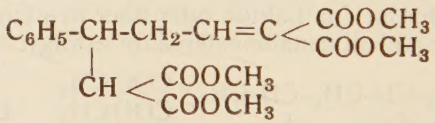
Zur besseren Charakterisierung der öligen, aus dem Oxytetracarbonester bzw. Laktontricarbonsäureester erhaltene Cinnamylidenbismalonestersäure habe ich dieselbe durch Veresterung mit Diazomethan oder durch Kochen mit Methylalkohol und Schwefelsäure in den Cinnamylidenbismalonsäureester überführt. Der Ester erwies sich als ein Gemisch, bestehend aus ca. 7,7% eines ausgezeichnet kristallisierenden Esters vom Schmelzpunkt 145°—147° und einem öligen Ester. Beide haben die gleiche erwartete Zusammensetzung eines Cinnamyliden-bismalonsäureesters, unterscheiden sich aber grundsätzlich dadurch,

daß der ölige Ester sehr leicht und glatt Malonsäureester unter Bildung des bereits von H. Meerwein[6]) beschriebenen Cinnamylidentrismalonsäureesters

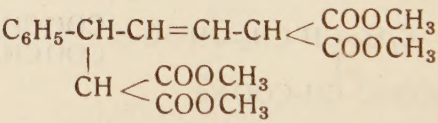


addiert (Ausbeute 73%), während der kristallisierte Ester auch bei längerem Erwärmen zur Addition von Malonsäureester nicht befähigt ist. Man wird daraus schließen dürfen, daß der ölige Ester die Doppelbindung in $\alpha\beta$-Stellung, der kristallisierte Ester dagegen in $\beta\gamma$-Stellung enthält:

öliger Ester



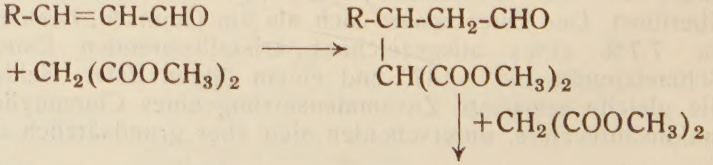
fester Ester



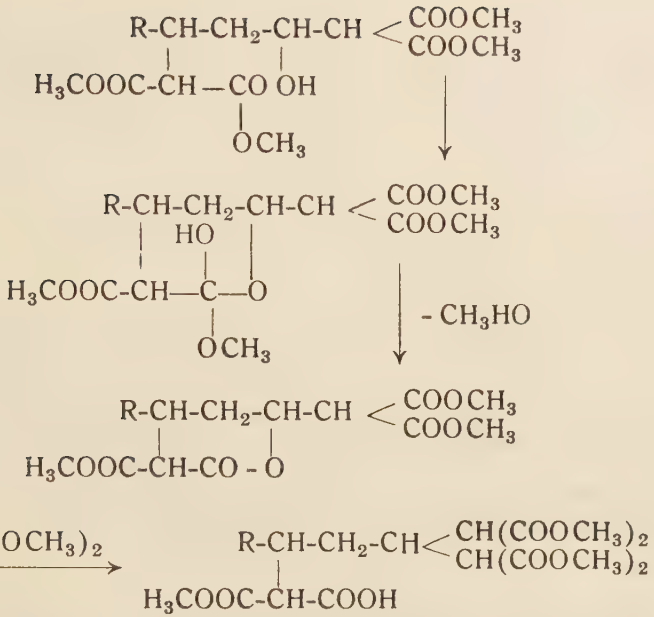
Der ölige Ester wurde durch Darstellung des Tetracarbonsäureamids[7]) charakterisiert, das zwar die richtige Zusammensetzung, dagegen keinen scharfen Schmelzpunkt besitzt.

Da eine Verschiebung der Doppelbindung im Laufe der Veresterung höchst unwahrscheinlich ist, muß man annehmen, daß auch die ölige Cinnamylidenbismalonestersäure aus einem Gemisch von viel $\alpha\beta$-ungesättigter und wenig $\beta\gamma$-ungesättigter Estersäure besteht.

Auf Grund der vorbeschriebenen Versuche kann der Verlauf der Kondensation der $\alpha\beta$-ungesättigten Aldehyde mit Malonsäuremethylester unter Mitwirkung von Natriummethylat durch das folgende Schema wiedergegeben werden:



6) Annalen **360**, 335 (1908).
7) Carl Caspar, Dissertation Bonn (1912).



Überraschend ist es, daß wenigstens beim Zimtaldehyd der Reaktionsverlauf je nach dem angewandten Kondensationsmittel ein ganz verschiedener ist. Während, wie wir gesehen haben, die Kondensation unter Einfluß von Natriummethylat zuerst an der Doppelbindung des ungesättigten Aldehyds angreift, reagiert unter dem Einfluß von Piperidin zunächst die Aldehydgruppe. Noch verwickelter werden die Verhältnisse durch die Beobachtungen von Bechert[8]) und Hinrichsen[9]), wonach sich Zimtaldehyd in sehr glatt verlaufender Reaktion mit Cyanessigester und Malonsäuredinitril mit Hilfe von Natriumäthylat zum Cinnamylidencyanessigester, bzw. Cinnamylidenmalonsäuredinitril kondensieren läßt.

Diese Beobachtungen liefern einen eindringlichen Beweis dafür, daß das alkalische Kondensationsmittel nicht ausschließlich als Protonenacceptor[10]) wirkt, sondern auch in entscheidender Weise die Lage der Mesomerie im Anion der Carbonylverbindung beeinflußt.

Bei der Darstellung des β-Phenylglutaraldehyd-dicarbonsäuremethylesters aus Zimtaldehyd und Malonsäureester entstehen als Nebenprodukte reichliche Mengen gelbgefärbter, öliger

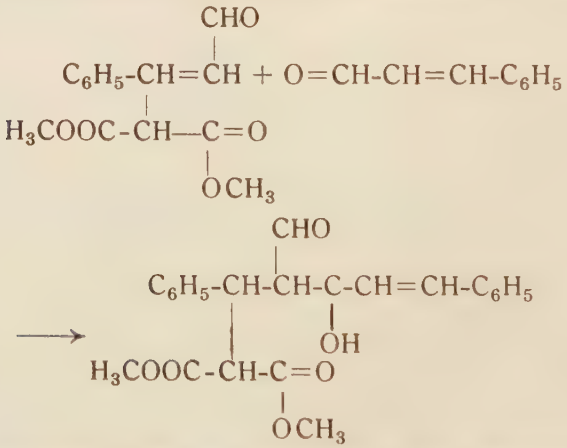
8) Journ. f. prakt. Chem. [2] **50**, 13 (1894).
9) Annalen **336**, 328, 329 (1904).
10) Arndt und Eistert, Ber. **69**, 2387 (1936).

saurer Substanzen, aus denen sich durch Behandeln mit Methylalkohol eine feste hellgelb gefärbte Verbindung in einer Menge von etwa 10% des angewendeten Zimtaldehyds gewinnen läßt. Die Säure besitzt die Zusammensetzung $C_{22}H_{22}O_6$, ist also aus zwei Molekülen Zimtaldehyd und einem Molekül Malonsäureester unter Verseifung einer Estergruppe entstanden:

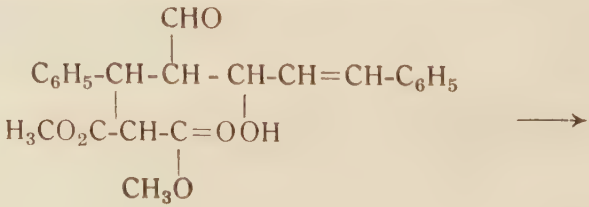
$$2\,C_9H_8O + C_5H_8O_4 + H_2O = C_{22}H_{22}O_6 + CH_3OH$$

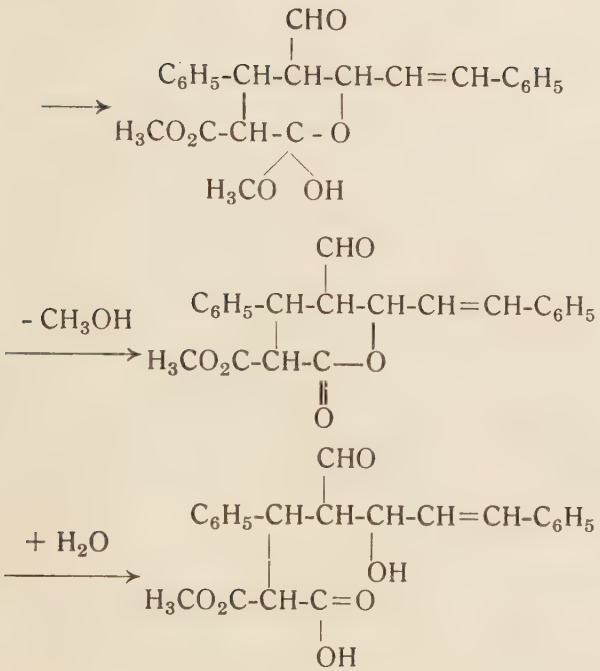
Zimtaldehyd — Malonsäure-dimethylester

Demgemäß entsteht die gleiche Verbindung, wenn auch nur in einer Ausbeute von etwa 20%, durch Kondensation des Aldehyddicarbonsäureesters mit Zimtaldehyd unter Verwendung von Natriummethylat als Kondensationsmittel. Die Verbindung kann danach nur durch aldolartige Kondensation von Zimtaldehyd mit dem Aldehyddicarbonsäureester entstanden sein. Die hierbei zunächst entsprechend der folgenden Formelgleichung auftretende Verbindung



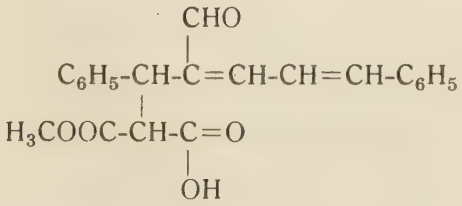
wird in gleicher Weise wie der weiter oben beschriebene Oxytetracarbonester unter Zwischenbildung eines cyclischen Orthosäurederivates zu der entsprechenden Estersäure verseift.





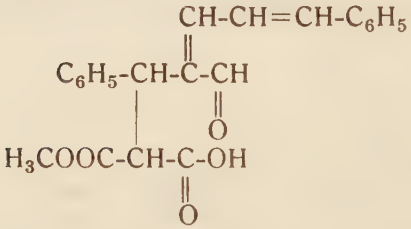
Versuche, den Aldehyddicarbonsäureester mit p-Chlor- bzw. p-Nitro-Benzaldehyd, Anisaldehyd und Vanillin zu entsprechend gebauten Estersäuren zu kondensieren, führten nicht zu kristallisierenden Produkten.

Die schwach gelblich gefärbte O x y s ä u r e löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit rötlichgelber Farbe, die nach einigem Stehen in bordeauxrot übergeht. Sie ist so schwach sauer, daß eine scharfe Titration nicht möglich ist. Beim Stehenlassen im Exsikkator über Phosphorpentoxyd oder beim Trocknen im Vakuum bei 100° verliert die Oxysäure außerordentlich leicht ein Molekül Wasser und geht dabei in eine gelbgefärbte Säure von der Zusammensetzung $C_{22}H_{20}O_5$ über mit der wahrscheinlichen Formel:

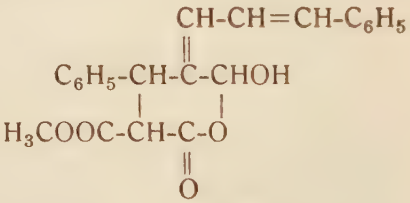


Dieser Übergang verläuft so leicht, daß nicht nur die Schmelzpunkte (156°—157°) der beiden Verbindungen nahezu dieselben sind, sondern auch bei der Veresterung mit Diazomethan der gleiche, schön kristallisierende, der wasserfreien Säure entsprechende Methylester vom Schmelzpunkt 175°—176° erhalten wird. Natürlich ist auch die Farbreaktion mit konzentrierter Schwefelsäure dieselbe. Das Vorliegen der Aldehydgruppe in der zweifach ungesättigten Säure und ihrem Methylester wurde durch die Darstellung von Semicarbazonen bewiesen.

Beim Belichten geht die gelbe, zweifach ungesättigte Säure vom Schmelzpunkt 156°—157°, nicht aber die Oxysäure, in eine farblose isomere Verbindung über, welche beim Erwärmen und unter dem Einflusse von Lösungsmitteln, z. B. Äther, mehr oder weniger vollständig wieder in die gelbe Form übergeht. Es bleibt unentschieden, ob es sich bei dieser Isomerie um eine cis-trans-Isomerie oder, was wahrscheinlicher ist, um eine Ring-Ketten-Tautomerie der Aldehydsäure im Sinne folgender Formel handelt:



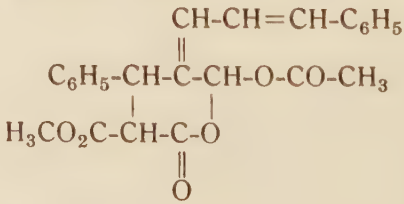
Gelb



Farblos

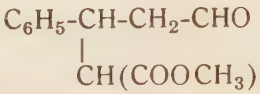
Während die Schmelzpunkte der beiden Verbindungen infolge der leichten Rückverwandlung der farblosen in die gelbe Form identisch sind, zeigen die mit Hilfe von Diazomethan gewonnenen Methylester verschiedene Schmelzpunkte, und zwar schmilzt der farblose Ester bei 166°—167° und der gelbe Ester bei 177°—178°.

Für das Vorliegen einer Ring-Ketten-Tautomerie spricht auch die Entstehung einer Acetylverbindung beim Erwärmen der zweifach ungesättigten Säure mit Essigsäureanhydrid. Dieser schmutzig-gelb gefärbten Verbindung kann nur folgende Formel zukommen:

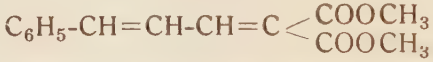


Experimenteller Teil

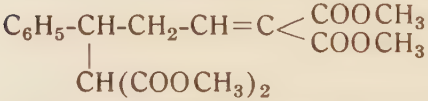
Bei der nachstehenden Beschreibung der Versuche sind die folgenden Abkürzungen gebraucht worden.



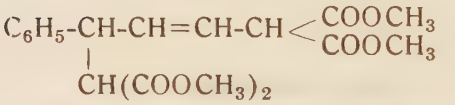
β-Phenyl-n-butyraldehyd-$\gamma\gamma$-dicarbonsäuremethylester oder Aldehyddicarbonsäureester.



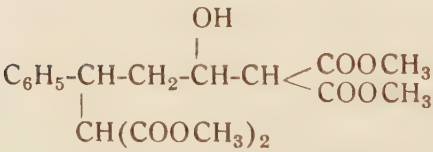
Cinnamylidenmalonsäuremethylester.



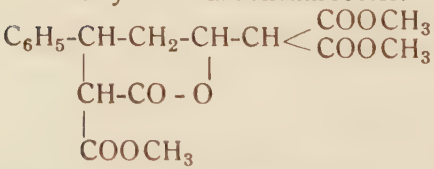
Δ^1-Cinnamylidenbismalonsäureester.



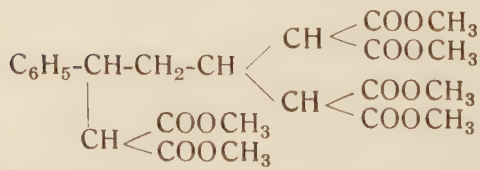
Δ^2-Cinnamylidenbismalonsäureester.



Oxy-tetracarbonsäureester.



Lakton-tricarbonsäureester.



Cinnamylidentrismalonsäureester.

Anlagerung von Malonsäuredimethylester an Zimtaldehyd.

β-Phenyl-n-butyraldehyd-γγ-dicarbonsäuremethylester.

$$C_6H_5\text{-}CH{=}CH\text{-}CHO + CH_2 < \begin{matrix} COOCH_3 \\ COOCH_3 \end{matrix} \longrightarrow C_6H_5\text{-}\underset{\displaystyle CH < \begin{matrix} COOCH_3 \\ COOCH_3 \end{matrix}}{\underset{|}{CH}}\text{-}CH_2\text{-}CHO$$

Ein Gemisch von 132 g Zimtaldehyd (1 Mol.) und 132 g Malonsäuredimethylester (1 Mol.) läßt man unter starkem Turbinieren und unter Kühlung mit Eiswasser in eine Auflösung von 46 g Natrium (2 Mol.) in 460 ccm absolutem, über Calcium destilliertem Methylalkohol gleichmäßig innerhalb einer Stunde eintropfen. Die momentan eintretende Temperaturerhöhung wird durch Kühlung mit Eiswasser soweit herabgemindert, daß die Temperatur des Reaktionsgemisches während der Zeit des Eintropfens 6°—8° beträgt. Nach kurzer Zeit wird das Reaktionsgemisch dickflüssig und nimmt eine dunkelgelbe Farbe an. Nach Beendigung des Eintropfens läßt man noch eine halbe Stunde weiterrühren und gießt dann ein in eine ca. 15prozentige Schwefelsäure (50% Überschuß), die stark mit Eis gekühlt und reichlich mit Äther überschichtet ist. Das Eingießen in die Schwefelsäure erfolgt zweckmäßig in zwei Portionen. Die ätherische Schicht wird abgetrennt und zur Entfernung der sauren Bestandteile mit überschüssiger, doppeltnormaler Sodalösung ausgeschüttelt. Aus der ätherischen Lösung scheidet sich alsbald der schwerlösliche Aldehyddicarbonester größtenteils aus. Man saugt ab und wäscht zunächst mit etwas Methylalkohol und dann mit Äther nach und trocknet. (Erhalten 95 g). Aus dem Filtrat wird der Äther möglichst vollständig, zuletzt bei vermindertem Druck abdestilliert und der ölige Rückstand (25 g) mit Methylalkohol verrieben. Aus der Lösung scheiden sich noch etwa 15 g des Esters aus, sodaß die Gesamtausbeute an Aldehyddicarbonsäureester 110 g, d. i. 41,7% der Theorie, beträgt. Die methylalkoholische Lösung liefert nach dem Abdestillieren des Alkohols 9,7 g ölige, braune, neutrale Produkte, die zu 50% aus unverändertem Zimtaldehyd bestehen, im übrigen aber nicht weiter untersucht wurden.

Die aus der Sodalösung durch Ansäuern mit doppeltnormaler Schwefelsäure (kongo) sich abscheidenden sauren Bestandteile werden in Äther aufgenommen. Nach dem Entfernen des

Lösungsmittels bleiben 10,8 g eines sauren Öles zurück, dessen Untersuchung weiter unten beschrieben wird.

Der erhaltene Aldehyddicarbonsäureester ist nahezu rein. Zur völligen Reindarstellung kristallisiert man das Rohprodukt aus Alkohol oder Aceton um und erhält den Ester dann in Form feiner, farbloser Nadeln vom Schmelzpunkt 129°—130° (unter Zersetzung). Der Aldehyddicarbonsäureester ist leicht löslich in Benzol und chlorierten Kohlenwasserstoffen, schwieriger in Alkohol und Aceton, sehr schwer löslich in Äther und unlöslich in Wasser.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Ester mit violetter Farbe und blaugrüner Fluoreszenz, die bei kurzem Stehenlassen und beim Erwärmen verschwindet.

0,03682 g gaben 0,08557 g CO_2 und 0,01942 g H_2O

Berechnet für $C_{14}H_{16}O_5$	Gefunden
C 63,6%	63,5%
H 6,1%	5,9%

Methoxylbestimmung nach Vieböck:

0,02538 g verbrauchten 11,75 ccm $^n/_{10}$ $Na_2S_2O_3$

Berechnet	Gefunden
OCH_3 23,48%	23,48%

Fehlingsche Lösung wird von dem Aldehyddicarbonsäureester in der Hitze reduziert; ammoniakalische Silberlösung bildet mit dem Aldehyddicarbonsäureester bei gelindem Erwärmen einen Silberspiegel.

Semicarbazon des Aldehyddicarbonsäureesters.

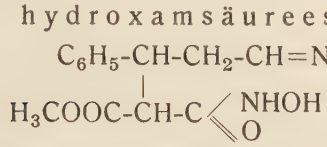
$$C_6H_5\text{-}CH(CH(COOCH_3)_2)\text{-}CH_2\text{-}CH{=}N\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH_2$$

0,6 g Aldehyddicarbonsäureester werden in 20 ccm Eisessig auf dem Wasserbad gelöst und die heiße Lösung mit einer Auflösung von 0,6 g Semicarbazid-Chlorhydrat (2 Mol.) und 0,75 g kristallisiertem Natriumacetat in möglichst wenig Wasser versetzt. Dann wird noch eine weitere Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Abkühlen scheidet sich das Semicarbazon ab. Schmelzpunkt 149° bis 150°.

17,89 mg gaben 2,17 ccm N bei 18° und 755 mm red.

Berechnet für $C_{13}H_{15}O_5N_3$	Gefunden
N 14,3%	14,17%

Oxim des Aldehyddicarbonhydroxamsäureesters.



1,3 g Aldehyddicarbonsäureester werden auf dem Wasserbad in 20 ccm Alkohol gelöst und mit einer Auflösung von 400 mg Hydroxylamin-Chlorhydrat (2 Mol.) und 800 mg wasserfreiem Natriumacetat in möglichst wenig Wasser versetzt. Nach einstündigem Kochen wird der Alkohol zum Teil abdestilliert. Alsbald erstarrt das Reaktionsgemisch zu einer breiigen Masse, welche abgesaugt und mit Wasser, Alkohol und Äther nachgewaschen wird. Schmelzpunkt 168°—169°. Die Verbindung erweist sich durch ihre Löslichkeit in Sodalösung und die blutrote Eisenchloridreaktion als Hydroxamsäure, womit auch die Analysenergebnisse übereinstimmen.

3,318 mg gaben 0,286 ccm N bei 22° und 755 mm red.

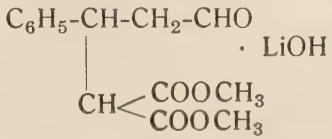
	Berechnet für $C_{13}H_{16}O_5N_2$	Gefunden
N	10%	9,91%

Methoxylbestimmung:

0,01989 g verbrauchten 4,41 ccm $^n/_{10}$ $Na_2S_2O_3$

	Berechnet für $C_{13}H_{16}O_5N_2$	Gefunden
OCH_3	11,1%	11,2%

Anlagerung von Lithiumhydroxyd an den Aldehyddicarbonsäureester.



Der Aldehyddicarbonester zeigt eine ausgesprochene Neigung zur Addition von Alkalialkoholaten und Alkalihydroxyden. So löst sich der in Methylalkohol schwerlösliche Ester leicht in einer verdünnten Natrium-Methylat-Lösung. Übergießt man den fein pulverisierten Ester mit einer einfach normalen wässrigen Auflösung von 2 Mol. Lithiumhydroxyd, so verwandelt sich das Reaktionsgemisch nach etwa einer Viertel-Stunde in einen steifen Brei farbloser Kristalle. Man läßt noch ca. 20 bis 30 Minuten

stehen, saugt scharf ab und trocknet auf Ton. Im Filtrat wird der Verbrauch an Lithiumhydroxyd bestimmt. Die von 700 mg Aldehyddicarbonsäureester addierte Menge entsprach 2,5 ccm n/1 Salzsäure, entsprechend 1 Mol. Lithiumhydroxyd.

Die Zusammensetzung entspricht der Formel:

$$C_{14}H_{17}O_6Li$$

0,24193 g Substanz gaben beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0,04213 g Li_2SO_4.

0,02218 g verbrauchten bei der OCH_3-Bestimmung 9,5 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$

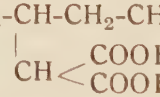
Berechnet für $C_{14}H_{17}O_6Li$	Gefunden
Li 2,4%	2,2%
OCH_3 21,5%	21,7%

Durch Wasser wird das LiOH-Additionsprodukt teils unter Rückbildung des Aldehyddicarbonsäureesters gespalten, teils zur Aldehyddicarbonestersäure bzw. Aldehyddicarbonsäure verseift.

In Alkohol löst sich das LiOH-Additionsprodukt bei gelindem Erwärmen auf und zwar mit neutraler Reaktion. Es findet also offenbar sehr leicht Verseifung statt.

Ausgesprochen saure Reaktion besitzt der Aldehyddicarbonsäureester nicht, da er nicht mit Diazomethan reagiert.

Verseifung des Aldehyddicarbonsäureesters zur β-Phenyl-n-butyraldehyd-γγ-dicarbonsäure.



2,64 g des Aldehyddicarbonsäureesters werden sehr fein pulverisiert, auf einmal mit 22 ccm einer n/1 Lithiumhydroxydlösung (2,2 Mol.) versetzt und auf dem siedenden Wasserbad bis zur vollständigen Lösung erwärmt, was eine Zeit von etwa 15 bis 20 Minuten beansprucht. Das Reaktionsgemisch wird nun in Eiswasser gut gekühlt und die überschüssige Lauge mit einfach normaler Salzsäure zurücktitriert. Es ergibt sich ein Verbrauch von zwei Mol. Lithiumhydroxyd. Unter ständiger, sorgfältiger Kühlung wird die Aldehydsäure durch sehr langsamen Zusatz von 8,5—10 ccm konzentrierter Salzsäure (d=1,18) abgeschieden. Die Lösung darf sich dabei nicht trüben, da sich dann die Aldehydsäure in Form eines Öles abscheidet. Beim Impfen und Anreiben beginnt

die Abscheidung der Säure sofort. Man läßt über Nacht stehen und saugt dann scharf ab. Die Säure wird im Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxyd getrocknet. Die Ausbeute beträgt 1,5 g, d. i. 62,5% der Theorie. Schmelzpunkt 98°—100° unter CO_2-Abspaltung. Eine weitere Reinigung der Säure durch Auflösen in Wasser und erneutes Fällen mit konzentrierter Salzsäure ergab keine Änderung des Schmelzpunktes. Die Dicarbonsäure löst sich leicht in den meisten organischen Lösungsmitteln. In Wasser ist sie schon in der Kälte relativ leicht löslich, schwer löst sie sich dagegen in konzentrierter Säure.

In konzentrierter Schwefelsäure ist die Dicarbonsäure mit braunroter Farbe löslich, die beim Erwärmen und ca. einstündigem Stehenlassen in weinrot übergeht. Unter der Quarzlampe ist keine Fluoreszenz zu beobachten.

Titration: Indikator Phenolphtaleïn.

0,12110 g verbrauchten 10,2 ccm $^n/_{10}$ NaOH

	Berechnet für $C_{12}H_{12}O_5$	Gefunden
Äqgew.	118	118,7

0,03164 g gaben 0,07069 g CO_2 und 0,01437 g H_2O

	Berechnet für $C_{12}H_{12}O_5$	Gefunden
H	5,1%	5,08%
C	61,0%	60,9%

Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung werden in der Wärme reduziert.

Semicarbazon der Aldehyddicarbonsäure.

0,6 g der Aldehyddicarbonsäure werden in 10 ccm Eisessig auf dem Wasserbad erwärmt und die heiße Lösung mit einer Auflösung von 0,6 g Semicarbazid-Chlorhydrat (2 Mol.) und 0,75 g Natriumacetat krist. in wenig Wasser versetzt. Es wird noch eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, worauf sich beim Abkühlen das gebildete Semicarbazon in kristalliner Form abscheidet.

0,01789 g gaben 2,17 ccm N bei 18° und 755 mm red.

	Berechnet für $C_{13}H_{15}O_5N_3$	Gefunden
N	14,3%	14,17%

β-Phenylglutaraldehydsäure.

$$C_6H_5\text{-}CH(CH_2\text{-}CHO)\text{-}CH_2\text{-}COOH$$

4,7 g der Aldehyddicarbonsäure werden in einem kleinen Kolben unter Durchleiten eines schwachen Stickstoffstromes erwärmt, sodaß das in die Säure hineinragende Thermometer 100°—105° anzeigt. Nach dreistündigem Erwärmen ist die Dicarbonsäure in ein zähflüssiges Öl umgewandelt, das leicht zu einem harten Harz erstarrt, welches sich pulverisieren läßt. Die abgespaltene CO_2-Menge beträgt 0,891 g. (Berechnet für ein Molekül 0,88 g). Die Säure ist in Wasser schwer löslich und konnte in keiner Weise zum Kristallisieren gebracht werden. Ammoniakalische Silberlösung wird unter Spiegelbildung reduziert. Bei dem Versuch einer Hochvakuumdestillation trat bei einer Badtemperatur von 229° Zersetzung ein.

Titration: Indikator Phenolphtaleïn.

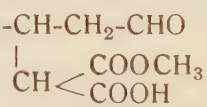
0,03950 g verbrauchten 2,10 ccm n/10 NaOH

	Berechnet für $C_{11}H_{12}O_3$	Gefunden
Äqgew.	192	188,2

0,04543 g gaben 0,11349 g CO_2 und 0,02186 g H_2O

	Berechnet für $C_{11}H_{12}O_3$	Gefunden
C	68,8%	68,14%
H	6,2%	5,4 %

Aldehyddicarbonestersäure.



Da es nicht möglich war, durch halbseitige Verseifung zur Aldehyddicarbonestersäure zu gelangen, wurde dieselbe durch halbseitige Veresterung der Dicarbonsäure mit Diazomethan dargestellt. 2,36 g Aldehyddicarbonestersäure (1/100 Mol.) werden in 40 ccm Äther gelöst und tropfenweise unter Eis-Kochsalz-Kühlung mit einer Lösung von 0,42 g Diazomethan (1/100 Mol.) in 30 ccm Äther versetzt. Die Reaktion mit Diazomethan setzt sofort ein. Nachdem alles Diazomethan zugefügt ist, wird der Äther bei ca. 15° unter schwach vermindertem Druck abdestilliert. Das hinterbleibende gelbe Öl wird in Sodalösung aufgelöst, und die wenigen, neutralen Bestandteile, die sich bei der Veresterung gebildet haben, mit Äther ausgeschüttelt. Durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure wird die Estersäure in Freiheit gesetzt und in Äther aufgenommen, der nach gutem Trocknen der Lösung in vorbe-

schriebener Weise abdestilliert wird. Die Estersäure bleibt als gelbes, zähes Öl zurück, das nicht in kristalliner Form erhalten werden konnte. Die Estersäure ist schwer löslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln.

Titration: Indikator Phenolphtaleïn.

0,0935 g verbrauchten 4,05 ccm n/10 NaOH

	Berechnet für $C_{13}H_{14}O_5$	Gefunden
Äqgew.	250	235

Methoxylbestimmung:

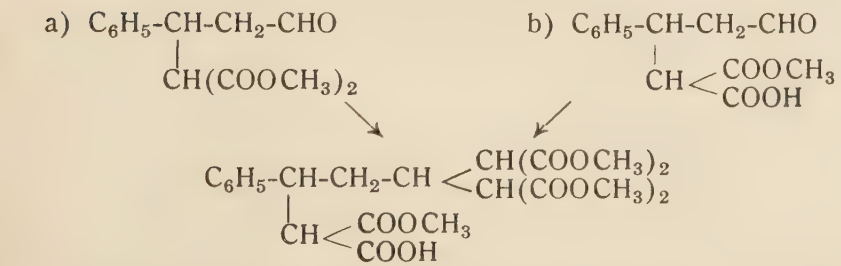
0,02856 g verbrauchten 6,6 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$

	Berechnet für $C_{13}H_{14}O_5$	Gefunden
OCH_3	12,4%	11,7%

Darstellung der Cinnamylidentrismalonestersäure durch Einwirkung von Malonsäuremethylester und Natriummethylat.

a) auf den Aldehyddicarbonsäureester

b) auf die Aldehyddicarbonestersäure



a) 5,3 g Aldehyddicarbonsäureester (1 Mol.) werden feinst pulverisiert, in 5,8 g Malonsäuredimethylester (2,2 Mol.) suspendiert und mit einer Auflösung von 0,46 g Natrium (1 Atom) in 6 ccm absolutem Methylalkohol versetzt. Bei der geringen Substanzmenge tritt kaum eine Erwärmung ein. Nachdem alles in Lösung gegangen ist, wird noch eine halbe Stunde stehen gelassen und dann mit Wasser verdünnt. Es entsteht nur eine ganz geringe Trübung. Durch Ausschütteln mit Äther werden die geringen Mengen nicht saurer Produkte entfernt. Nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure fällt ein Öl aus, das in Äther aufgenommen wird. Nach kurzem, scharfem Trocknen über geglühtem Natriumsulfat wird der Äther bei etwa 15° und unter schwach vermindertem

Druck abdestilliert. Das zurückbleibende Öl wird mit einigen Kristallen der schon früher dargestellten Trismalonestersäure[11]) geimpft und stark gerieben. Nach kurzer Zeit erstarrt die ganze Masse kristallinisch. Sie wird mit Äther verrieben und abgesaugt. Es hinterbleibt ein schneeweißes Kristallpulver, das zur Reinigung aus verdünntem Alkohol umkristallisiert wird. Die Ausbeute beträgt 4,5 g, das sind 42,5% der Theorie.

Schmelzpunkt 119°—120°.

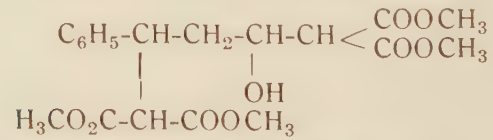
Mischschmelzpunkt 119°—120°.

b) 400 mg der Aldehyddicarbonestersäure (1 Mol.) werden in möglichst wenig absolutem Methylalkohol aufgelöst, gut mit 470 mg Malonsäuredimethylester (2,2 Mol.) vermischt und mit 3,16 ccm einer $^n/_1$ Natriummethylatlösung versetzt und auf dem Wasserbad auf 25° erwärmt. Man läßt dann bei Zimmertemperatur stehen. Nach zwei Stunden ist das Reaktionsgemisch klar in Wasser löslich. Die gebildete Trismalonestersäure wird jetzt durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und in Äther aufgenommen. Nachdem die ätherische Lösung gut getrocknet ist, wird der Äther bei ca. 15° und schwach vermindertem Druck abdestilliert. Das zurückbleibende Öl wird mit einigen Kristallen Trismalonestersäure geimpft und stark gerieben. Nach 10 Minuten hat sich ein Kristallbrei gebildet, den man noch zwei Stunden stehen läßt, dann mit Äther verreibt und scharf absaugt. Die Ausbeute beträgt 175 mg, das sind 21,7% der Theorie. Zur Reinigung wird die Estersäure aus verdünntem Alkohol umkristallisiert.

Schmelzpunkt 119°—120°

Mischschmelzpunkt 119°—120°.

Anlagerung von zwei Mol. Malonsäuredimethylester an Zimtaldehyd zum Oxytetracarbonsäureester.



Zur Darstellung des Oxytetracarbonsäureesters wird eine Mischung von 66 g Zimtaldehyd (½ Mol.) und 165 g Malonsäuredimethylester (1¼ Mol.) gut in Eis-Kochsalzmischung gekühlt. Hierzu läßt man unter Turbinieren aus einem fein ausgezogenen

11) H. Meerwein, Annalen **360**, 334 (1908).

Tropftrichter langsam eine Auflösung von 1,15 g Natrium ($^1/_{20}$ Atom) in 20 ccm absolutem Methylalkohol zutropfen. Das Reaktionsgemisch soll stets schwach sauer sein, Phenolphtaleïn dient als Indikator. Die Temperatur soll —7° bis —6° betragen. Die Zeit des Zutropfens soll etwa 1¼ Stunden betragen. Schon im ersten Viertel der Reaktionszeit tritt eine Trübung auf, die sich langsam verstärkt. Nach 24stündigem Stehen wird das feste Reaktionsprodukt abgesaugt. Das leicht gelb gefärbte Kristallpulver wird gründlich mit Methylalkohol verrieben und hinterbleibt nach dem Absaugen als rein weißes Produkt. Der Oxytetracarbonsäureester wird aus Methylalkohol umkristallisiert, doch erweist sich hierbei ein Zusatz von einigen Tropfen Eisessig zur Entfernung geringer Mengen Natriumsalzes als notwendig. Die Ausbeute beträgt 81,3 g, das sind 41% der Theorie. Der Oxytetracarbonester ist leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, schwer löslich in Benzol, unlöslich in Petroläther. Schmelzpunkt 119°.

In konzentrierter Schwefelsäure ist der Oxytetracarbonester kalt nur sehr langsam löslich, nach einigem Stehen tritt eine zitronengelbe Färbung auf. Beim Erwärmen ist die Substanz unter der gleichen Farberscheinung löslich.

0,02480 g gaben 0,05225 g CO_2 und 0,01311 g H_2O

	Berechnet für $C_{19}H_{24}O_9$	Gefunden
C	57,6%	57,46%
H	6,0%	5,92%

Methoxylbestimmung:

0,03044 g verbrauchten 18,45 ccm $^n/_{10}$ $Na_2S_2O_3$

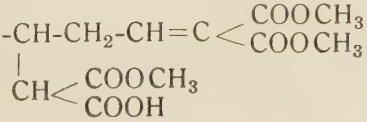
	Berechnet für $C_{19}H_{24}O_9$	Gefunden
OCH_3	31,31%	31,34%

Bestimmung des akt. H nach Zerewitinoff:

0,150 g gaben bei 19° und 736 mm red. 7,84 ccm CH_4

Berechnet	Gefunden
0,25%	0,27%

Einwirkung von Natriummethylat auf den Oxytetracarbonester zur Darstellung der Cinnamylidenbismalonestersäure.



6 g des sehr fein pulverisierten Oxytetracarbonesters werden mit einer Auflösung von 0,36 g Natrium in 15 ccm absolutem Methylalkohol übergossen und gut verschlossen eine halbe Stunde auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Nach dieser Zeit ist alles unter schwacher Gelb-Färbung in Lösung gegangen und auch auf Zusatz von Wasser tritt keine Fällung mehr ein. Es wird nun mit Wasser verdünnt und die entstandene Estersäure mit überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure ausgefällt. Das sich abscheidende Öl wird in Äther aufgenommen, die Lösung gut getrocknet und der Äther unter vermindertem Druck abdestilliert. Es hinterbleiben 4,7 g eines hellgelben Öles, welches im Vakuumexsikkator über A-Kohle und Schwefelsäure getrocknet, bzw. vom anhaftenden Äther befreit wird. Nach einiger Zeit ist das Öl zu einer glasharten Masse erstarrt, die sich pulverisieren läßt, doch ist es nicht gelungen, die Estersäure in die kristalline Form überzuführen. Sie ist leicht löslich in Äther, Alkohol und Chloroform.

0,03930 g gaben 0,08471 g CO_2 und 0,02096 g H_2O

	Berechnet für $C_{18}H_{20}O_8$	Gefunden
C	59,3%	58,78%
H	5,5%	5,9 %

Methoxylbestimmung:

0,02747 g verbrauchten 13,1 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$

	Berechnet für $C_{18}H_{20}O_8$	Gefunden
OCH_3	25,55%	24,65%

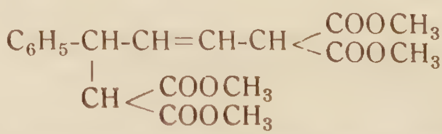
Titration: Indikator Phenolphtaleïn.

0,1827 g verbrauchten 5,05 ccm n/10 NaOH

	Berechnet für $C_{18}H_{20}O_8$	Gefunden
Äqgew.	364	361,8

Veresterung der Cinnamylidenbismalonestersäure zum Cinnamyliden-bismalonsäure-tetramethylester.

a) Der kristallisierte Ester



15 g der obigen Estersäure werden zwanzig Stunden am Rückflußkühler mit 150 ccm 5prozentiger methylalkoholischer

Schwefelsäure gekocht. Nachdem der Alkohol abdestilliert ist, wird mit Wasser verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt. Zur Entfernung der nicht veresterten sauren Bestandteile wird die ätherische Lösung mit Sodalösung behandelt. Es wird dann kurz über geglühtem Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Aus der ätherischen Lösung scheiden sich nach einigen Stunden große, farblose Kristalle ab. Die Ausbeute an festem Ester beträgt 1,2 g, das sind 7,7% der Theorie. Der Tetracarbonsäureester ist leicht löslich in Chloroform, gut löslich in Alkohol und Aceton, sehr schwer löslich in Äther und Benzol. Es wird aus Alkohol umkristallisiert. Schmelzpunkt 144°—146°. In der acetonischen Lösung wird Kaliumpermanganat nicht entfärbt.

Der feste Ester löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure völlig farblos. Beim Erwärmen geht die Farbe über in hellgelb bis braungelb, je nach der Stärke des Erhitzens. Die kalt gelöste Substanz und die feste zeigen unter der Quarzlampe keine Fluoreszenz, die erwärmte jedoch eine stark grüne.

0,04046 g gaben 0,08948 g CO_2 und 0,02098 g H_2O

	Berechnet für $C_{19}H_{22}O_8$	Gefunden
C	60,3%	60,3%
H	5,8%	5,8%

Methoxylbestimmung:

0,02573 g verbrauchten 16,6 ccm $^n/_{10}$ $Na_2S_2O_3$

	Berechnet für $C_{19}H_{22}O_8$	Gefunden
OCH_3	32,8%	32,7%

Bei späteren Versuchen ist es ohne erkennbaren Grund nicht mehr gelungen, den festen Cinnamylidenbismalonsäureester darzustellen. An seiner Stelle wurde der Cinnamylidentrismalonsäureester vom Schmelzpunkt 86°—87° als kristallisierendes Produkt erhalten.

b) Der ölige Ester

$$C_6H_5\text{-}CH(CH(COOCH_3)_2)\text{-}CH_2\text{-}CH{=}C{<}^{COOCH_3}_{COOCH_3}$$

Aus dem vom festen Ester abgetrennten Filtrat erhält man nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels ca. 10 g eines hellgelben Öles, welches im Vakuumexsikkator über A-Kohle und Schwefelsäure von den letzten Ätherresten befreit wird. Es gelingt

nicht, den Ester in die kristallisierte Form überzuführen. Die Analysen ergaben daher nur angenäherte Werte.

0,03986 g gaben 0,09062 g CO_2 und 0,02212 g H_2O

	Berechnet für $C_{19}H_{22}O_8$	Gefunden
C	60,3%	61,9%
H	5,8%	6,2%

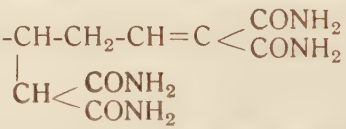
Methoxylbestimmung:

0,04756 g verbrauchten 32,1 ccm $^n/_{10}$ $Na_2S_2O_3$

	Berechnet für $C_{19}H_{22}O_8$	Gefunden
OCH_3	32,8%	34,2%

In acetonischer Lösung entfärbt der ölige Ester Kaliumpermanganat nicht. In konzentrierter Schwefelsäure ist er farblos löslich, bei einigem Erwärmen färbt sich die Lösung hellbraun.

Cinnamyliden-bismalonsäuretetramid.



Zur weiteren Charakterisierung wird das Amid[12]) des öligen Tetracarbonsäureesters dargestellt. 5 g des öligen Esters werden in möglichst wenig absolutem Alkohol aufgelöst und in einem dickwandigen Bombenrohr mit ca. 8 ccm flüssigem Ammoniak überschichtet und dann eingeschmolzen. Nach drei Tagen beginnt die Kristallabscheidung. Nach zehn Tagen wird das Bombenrohr geöffnet, das überschüssige Ammoniak vertrieben und der Rückstand mit Alkohol verrieben und abgesaugt. Nach dem Umkristallisieren aus siedendem Wasser erhält man das Amid in Form weißer Kristallnadeln. Die Ausbeute beträgt 2,3 g, das sind 54,6% der Theorie. In konzentrierter Schwefelsäure ist das Amid kalt farblos löslich, auch beim Erwärmen tritt keine Färbung auf. Schmelzpunkt 205° beginnende Gelbfärbung, 212° sintern, 221° schmelzen unter Zersetzung.

0,03142 g gaben bei 19° und 759 mm red. 4,79 ccm N

	Berechnet für $C_{15}H_{18}O_4N_4$	Gefunden
N	17,6%	17,8%

12) Carl Caspar Diss. Bonn (1912).

Anlagerung von Malonester an Cinnamylidenmalonsäureester zum Cinnamylidenbismalonsäureester.

$$C_6H_5\text{-}CH{=}CH\text{-}CH{=}C{=}(COOCH_3)_2 \;+CH_2(COOCH_3)_2 \longrightarrow$$

$$C_6H_5\text{-}\underset{\displaystyle CH(COOCH_3)_2}{\underset{|}{CH}}\text{-}CH_2\text{-}CH{=}C{=}(COOCH_3)_2$$

Zur näheren Aufklärung der Lage der Doppelbindung in den vorbeschriebenen Tetracarbonestern wurde zum Vergleich ein Tetracarbonester durch Anlagerung von Malonester an Cinnamylidenmalonester dargestellt. 123 g Cinnamylidenmalonester (½ Mol.) werden sehr fein pulverisiert, mit wenig Methylalkohol verrieben und mit 66 g (½ Mol.) Malonsäuredimethylester gut vermischt. Dazu wird unter Kühlung eine Auflösung von 0,58 g (1/20 Atom) Natrium in 6 ccm absolutem Methylalkohol gegeben. Sobald alles gelöst ist, wird der Ester durch Wasser unter Zusatz von verdünnter Salpetersäure ausgefällt und in Äther aufgenommen. Saure Reaktionsprodukte hatten sich nicht gebildet. Die ätherische Lösung hinterläßt nach dem Trocknen und Abdestillieren ein hellgelbes Öl, das keine Neigung zum Kristallisieren zeigt[13]). Die Zusammensetzung entspricht dem erwarteten Cinnamylidenbismalonester. In kalter konzentrierter Schwefelsäure ist der Ester mit zitronengelber Farbe löslich. In acetonischer Lösung wird Kaliumpermanganat sehr langsam entfärbt.

0,07690 g gaben 0,16964 g CO_2 und 0,04128 g H_2O

	Berechnet für $C_{19}H_{22}O_8$	Gefunden
C	60,3%	60,4%
H	5,8%	6,02%

Methoxylbestimmung:

0,04707 g verbrauchten 30,8 ccm $^n/_{10}$ $Na_2S_2O_3$

	Berechnet für $C_{19}H_{22}O_8$	Gefunden
OCH_3	32,8%	33,2%

Zum Vergleich mit dem weiter oben beschriebenen öligen Tetracarbonsäureester wurde auch von diesem Ester das Tetracarbonsäureamid dargestellt. 5 g des Tetracarbonsäureesters werden in möglichst wenig Methylalkohol gelöst und in einem dick-

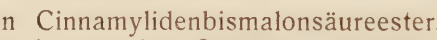
13) H. Meerwein, Annalen **360**, 327 (1908).

wandigen Bombenrohr mit ca 6 ccm flüssigem Ammoniak überschichtet. Nach 24 Stunden war schon an den Wandungen eine starke Kristallisation zu bemerken, die sich bei längerem Stehenlassen vermehrte. Nach 14 Tagen wurde die Bombe geöffnet, das überschüssige Ammoniak vertrieben, der Rückstand mit Alkohol verrieben und die Kristalle abgesaugt. Die Ausbeute beträgt 2,6 g, das sind 61,8% der Theorie. Aus Wasser umkristallisiert bildet das Amid große weiße Nadeln. Schmelzpunkt: 210° Gelbfärbung, 230° sintern, 235° schmelzen unter Zersetzung. Mischschmelzpunkt mit dem oben dargestellten Amid: 215°—217°. In kalter konzentrierter Schwefelsäure ist das Amid mit gelber Farbe löslich, welche auch beim Erwärmen bestehen bleibt.

0,02437 g gaben bei 16° und 752 mm red. 3,75 ccm N

Berechnet für $C_{15}H_{18}O_4N_4$	Gefunden
N 17,6%	17,9%

Anlagerung von Malonsäureester an den öligen Cinnamylidenbismalonsäureester.



3,7 g des öligen Cinnamylidenbismalonsäureesters (dargestellt durch Veresterung der aus dem Oxytetracarbonester gewonnenen, ungesättigten Säure) werden in 15 ccm absolutem Methylalkohol gelöst und mit 1,5 g Malonsäureester vermischt. Hierzu läßt man langsam eine Auflösung von 0,24 g Natrium in 6 ccm absolutem Methylalkohol zufließen, wobei eine Temperaturerhöhung um 4° eintritt. Nach anderthalbstündigem Stehen wird mit Wasser verdünnt und das ausgeschiedene hellgelbe Öl in Äther aufgenommen. Saure Bestandteile haben sich bei der Reaktion nicht gebildet. Die ätherische Lösung wird getrocknet und der Äther bei ca 15° unter vermindertem Druck abdestilliert. Das zurückbleibende zähflüssige Öl wird mit Äther angerieben, worauf alsbald die Abscheidung des Cinnamyliden-trismalonsäureesters eintritt. Die Kristalle werden abgesaugt und das Filtrat nochmals eingedunstet und mit Äther angerieben. Die Ausbeute beträgt 3,6 g, das sind 73,2% der Theorie. Schmelzpunkt 86°—87° [14]).

14) H. Meerwein. Annalen **360**, 335 (1908).

0,03803 g gaben 0,07881 g CO_2 und 0,01975 g H_2O

	Berechnet für $C_{24}H_{30}O_{12}$	Gefunden
C	56,4%	56,6%
H	5,9%	5,8%

Methoxylbestimmung:

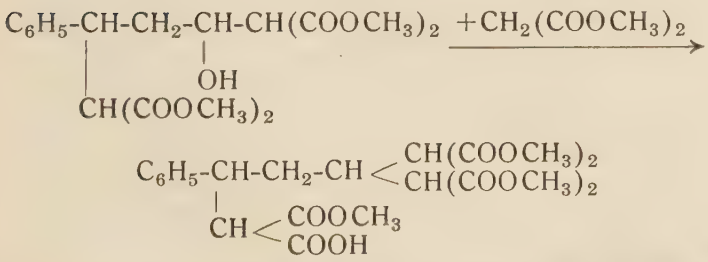
0,03686 g verbrauchten 25,95 ccm $^n/_{10}$ $Na_2S_2O_3$

	Berechnet für $C_{24}H_{30}O_{12}$	Gefunden
OCH_3	36,47%	36,4%

Versuch zur Anlagerung von Malonsäuredimethylester an den festen Cinnamylidenbismalonsäure-methylester.

3,7 g des festen Cinnamylidenbismalonsäureesters werden sehr fein gepulvert und mit 1,5 g Malonsäuredimethylester vermischt. Hierzu wird eine Auflösung von 0,24 g Natrium in 6 ccm absolutem Methylalkohol langsam zugefügt. Es tritt keine Temperaturerhöhung ein, und der Ester geht nicht in Lösung. Hierauf wird kurz bis zur Lösung erwärmt und über Nacht stehen gelassen. Es haben sich dann schöne Kristalltafeln abschieden, die jedoch als Ausgangsmaterial identifiziert werden. Schmelzpunkt 144° bis 145°. Mischschmelzpunkt 144°—145°.

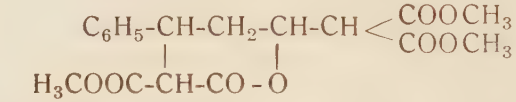
Cinnamyliden-trismalon-pentamethylestersäure aus dem Oxytetracarbonsäureester und Malonsäureester.



3,9 g Oxytetracarbonsäureester (1 Mol.) werden fein gepulvert, unter Zusatz von 3 ccm absolutem Methylalkohol in 1,32 g Malonsäuredimethylester (1 Mol.) suspendiert und dann langsam mit einer Auflösung von 0,25 g (1 Atom) Natrium in 4 ccm absolutem

Methylalkohol versetzt. Die Temperatur steigt um etwa 8°. Nach einstündigem Stehen löst sich alles klar in Wasser. Die Estersäure wird mit verdünnter Schwefelsäure abgeschieden und in Äther aufgenommen. Nach kurzem Trocknen läßt man den Äther verdunsten. Beim Impfen und Anreiben erstarrt die syrupöse Masse über Nacht. Die Ausbeute beträgt 4,7 g, das sind 91,4% der Theorie. Nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol ist der Schmelzpunkt 119°—120°. Der Mischschmelzpunkt 119°—120°.

Alkoholabspaltung aus dem Oxytetracarbonsäureester: Laktontriscarbonsäureester.



20 g des Oxytetracarbonsäureesters werden in Benzol gelöst und mit 12 g Phosphorpentoxyd versetzt. Man erhitzt 1½ Stunden zum Sieden, trägt hierauf weitere 8 g Phosphorpentoxyd ein und läßt noch einmal 1½ Stunden kochen. Die heiße Benzollösung wird filtriert und beim Abkühlen scheidet sich das Lakton in Form weißer Kristalle aus (5,2 g). Das abfiltrierte Pentoxyd wird mit frischem Benzol übergossen und mit Eis zersetzt. Die Benzollösung wird abgetrennt, mit Natriumbicarbonat gewaschen und getrocknet. Nachdem das Benzol unter vermindertem Druck abdestilliert ist, hinterbleibt ein zäher Rückstand. Man läßt denselben über Nacht stehen und verreibt ihn dann mit Alkohol, wobei sich noch weitere 3,4 g des Laktons abscheiden. Die Gesamtausbeute ist 8,6 g, das sind 46,7% der Theorie. Das Lakton ist sehr leicht löslich in Eisessig, gut löslich in Ameisensäure, Alkohol, Essigester, schwer löslich in Acetal. Aus Ameisensäure umkristallisiert bildet es ein weißes Kristallpulver vom Schmelzpunkt 124°—125°.

0,04171 g gaben 0,09057 g CO_2 und 0,02175 g H_2O

	Berechnet für $C_{18}H_{20}O_8$	Gefunden
C	59,3%	59,3%
H	5,5%	5,59%

Methoxylbestimmung:

0,05763 g verbrauchten 29,2 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$

	Berechnet für $C_{18}H_{20}O_8$	Gefunden
OCH_3	25,6%	25,7%

Cinnamylidentrismalonestersäure aus dem Lakton und Malonsäuremethylester.

3,6 g Lakton werden fein gepulvert mit 1,5 g Malonester unter Zugabe von 6 ccm absolutem Methylalkohol gut vermischt. Nun wird langsam eine Auflösung von 0,23 g Natrium in 2,5—3 ccm Methylalkohol hinzugefügt und unter mehrfachem Umschütteln drei Stunden stehen gelassen. Das Reaktionsgemisch ist nun wasserlöslich, wird mit Wasser verdünnt und die Estersäure mit verdünnter Schwefelsäure zur Abscheidung gebracht. Die sich abscheidende Säure wird in Äther aufgenommen, die Lösung getrocknet und der Äther abgedunstet. Beim Impfen und Anreiben erstarrt die syrupöse Masse nach kurzer Zeit. Die Ausbeute an Estersäure beträgt 3,9 g, das sind 79,6% der Theorie. Die Estersäure wird aus verdünntem Alkohol umkristallisiert und hat einen Schmelzpunkt von 119°—120°. Mischschmelzpunkt 119°—120°.

Aufspaltung des Laktons und anschließende Veresterung der entstandenen Estersäure.

2 g Lakton werden mit 6 ccm einer einfach normalen, alkoholischen Kalilauge übergossen. Nach kurzer Zeit ist alles in Lösung gegangen. Es wird nun mit Wasser verdünnt, mit verdünnter Schwefelsäure die gebildete Estersäure in Freiheit gesetzt und in Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers hinterbleibt ein fast farbloses Öl (1,2 g). Dasselbe wird nun 9 Stunden lang am Rückflußkühler mit 20 ccm einer 5prozentigen methylalkoholischen Schwefelsäure gekocht. Dann wird der Alkohol größtenteils abdestilliert, mit Wasser verdünnt und das sich abscheidende Öl in Äther aufgenommen. Zur Entfernung nicht veresterter, saurer Bestandteile wird mit Sodalösung behandelt, doch zeigt sich beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure, daß kaum saure Bestandteile zurückgeblieben sind. Die ätherische Lösung wird gut getrocknet und der Äther bei etwa 20° abdestilliert. Es bleibt ein gelbes Öl zurück, das mit wenig Alkohol verrieben bald einige Kristalle abscheidet, die sich als Cinnamylidentrismalonsäureester erwiesen. Schmelzpunkt 86°—87°. Mischschmelzpunkt 86°—87°.

Untersuchung der bei der Darstellung des β-Phenyl-glutaraldehyd-γγ-dicarbonsäureesters entstehenden sauren Nebenprodukte.

Die bei der Kondensation von Zimtaldehyd und Malonsäureester entstehenden sauren Nebenprodukte wurden dem Reaktions-

gemisch durch Ausschütteln der ätherischen Lösung mit Sodalösung entzogen. Aus der Sodalösung wurden die Säuren durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure in Form eines gelben Öles ausgefällt, mit Äther aufgenommen, die Lösung über geglühtem Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert, wobei die Säuren in Form eines dunkelgelben Öles zurückbleiben. Die Menge an sauren Produkten betrug aus einem Ansatz von je einem Mol. Zimtaldehyd und Malonester etwa 50 g. Durch Aufnehmen des Öles in 35—40 ccm Methylalkohol und längerem Stehenlassen der Lösung (2—6 Tage) erhält man 10,8 g eines gelblich gefärbten Kristallpulvers, das bei 156°—158° schmilzt, und sich aus Methylalkohol oder Ameisensäure umkristallisieren läßt.

Die Verbindung ist nicht einheitlich, sondern besteht aus einem wechselnden Gemisch von 2 Säuren der Zusammensetzung $C_{22}H_{22}O_6$ und $C_{22}H_{20}O_5$, von denen die erstere farblose, bzw. schwach gefärbte Säure leicht unter Wasserabspaltung in die zweite übergeht. Die Analysen zeigen daher wechselnde Ergebnisse.

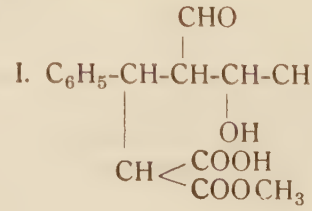
1) 0,05177 g gaben 0,13431 g CO_2 und 0,02362 g H_2O
2) 0,03285 g gaben 0,08401 g CO_2 und 0,01710 g H_2O
3) 0,02761 g gaben 0,07263 g CO_2 und 0,01301 g H_2O.

Berechnet für		Gefunden
$C_{22}H_{22}O_6$	oder $C_{22}H_{20}O_5$	1) C 70,8%
C 69,1%	72,5%	H 5,1%
H 5,8%	5,5%	2) C 69,9%
		H 5,8%
		3) C 71,8%
		H 5,3%.

Die Verbindung $C_{22}H_{22}O_6$ (I) ist zusammengesetzt aus zwei Mol. Zimtaldehyd und einem Mol. Malonsäureester unter Verseifung einer Carbmethoxylgruppe.

$$2\ (C_9H_8O) + C_5H_8O_4 + HO_2 = C_{22}H_{22}O_6 + CH_3OH.$$

Wie schon im theoretischen Teil auseinandergesetzt, ist sie durch aldolartige Kondensation des Aldehyddicarbonsäureesters mit einem zweiten Mol. Zimtaldehyd entstanden und besitzt folgende Konstitution:



Rein läßt sie sich am besten durch Kondensation von Zimtaldehyd mit Aldehyddicarbonsäureester unter Zuhilfenahme von Natriummethylat gewinnen. 13,2 g Aldehyddicarbonsäureester werden feinst pulverisiert mit 7,3 g Zimtaldehyd unter Zugabe von 5 ccm absolutem Methylalkohol gut vermischt. Man gibt dann langsam unter Umschütteln eine Auflösung von 0,12 g Natrium in 1,2 ccm absolutem Methylalkohol hinzu. Nach einer Stunde ist alles in Lösung gegangen, und die Lösung hat sich intensiv gelb gefärbt. Nach 24stündigem Stehenlassen gießt man in eine eisgekühlte und mit Äther überschichtete ca. 15prozentige Schwefelsäure. Die sauren Bestandteile werden der ätherischen Lösung durch Ausschütteln mit Sodalösung entzogen. Es zeigt sich, daß die ätherische Lösung keinerlei neutrale Bestandteile enthält. Aus der Sodalösung wird die Säure durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure in Freiheit gesetzt, in Äther aufgenommen und das Lösungsmittel nach kurzem Trocknen wieder abdestilliert, zuletzt unter vermindertem Druck. Bevor das zähflüssige Öl ganz erkaltet ist, wird gründlich mit etwa 4 ccm Methylalkohol verrieben, worauf alsbald Kristallbildung eintritt. Nach 3- bis 4tägigem Stehen werden die gelben Kristalle abgesaugt. Das Filtrat wird erneut vom Lösungsmittel befreit und das zurückbleibende Öl in vorbeschriebener Weise behandelt. Durch häufige Wiederholung dieser Operation gelingt es im Laufe der Zeit — etwa in einem Jahr — fast die gesamte ölige Substanz kristallisiert zu erhalten. Die frisch dargestellte Säure wird mit Äther gewaschen auf Filtrierpapier getrocknet und sofort analysiert.

4,794 mg gaben 12,105 mg CO_2 und 68,90 mg H_2O

	Berechnet für $C_{22}H_{22}O_6$	Gefunden
C	69,1%	68,9%
H	5,8%	5,74%

Methoxylbestimmung:

0,02781 g verbrauchten 4,55 ccm $^n/_{10}$ $Na_2S_2O_3$

	Berechnet für $C_{22}H_{22}O_6$	Gefunden
OCH_3	8,1%	8,3%

Die Äquivalentgewichtsbestimmung konnte nur mit einigermaßen gutem Resultat auf indirektem Wege gemacht werden. Bei einer direkten Titration wurde kein scharfer Umschlagpunkt gefunden.

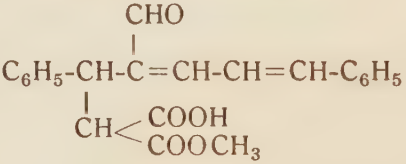
0,1034 g Substanz werden in 10 ccm $^n/_{10}$ NaOH gelöst und die überschüssige Lauge zurücktitriert. Verbrauch an Säure: 7 ccm. Verbrauch an Lauge: 3 ccm.

	Berechnet für $C_{22}H_{22}O_6$	Gefunden
Äqgew.	382	355

Die Säure ist kalt in Aceton löslich, unter Erwärmen gut löslich in Alkohol, Essigester, Ameisensäure, schwerlöslich in Benzol und Toluol. Alkohol und Ameisensäure eignen sich zur Kristallisation. Schmelzpunkt: bei 105°—108° wird die Säure flüssig, um dann bei 153°—154° zu schmelzen.

In konzentrierter Schwefelsäure ist die Oxysäure kalt mit rötlich-gelber Farbe löslich, die bei einigem Stehen in bordeauxrot übergeht. Ammoniakalische Silberlösung wird bei gelindem Erwärmen unter Spiegelbildung reduziert.

Die Oxysäure verliert außerordentlich leicht, schon beim Liegenlassen an der Luft oder im Vakuumexsikkator über Chlorcalzium ein Mol. Wasser und geht dabei in die zweifach ungesättigte Säure



über.

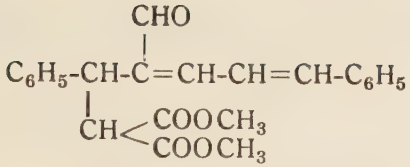
3,8 g Oxysäure verlieren beim einstündigen Erhitzen in der Trockenpistole unter Verwendung von Wasser als Heizflüssigkeit 0,180 g Wasser, berechnet: 0,180 g.

Die Wasserabspaltung erfolgt so leicht, daß bei dem Versuch zur Darstellung eines Semicarbazons das Semicarbazon der wasserarmen, zweifach ungesättigten Säure erhalten wurde. Zu einer heißen Lösung von 1 g der Oxysäure in ca. 10 ccm Eisessig wird eine Auflösung von 1 g Semicarbazid-Chlorhydrat und der berechneten Menge Natriumacetat in möglichst wenig Wasser zugegeben und noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Abkühlen tritt nach kurzer Zeit Kristallbildung ein. Durch Umkristallisieren aus Eisessig wird das Semicarbazon in Form farbloser Nadeln vom Schmelzpunkt 215°—216° erhalten.

0,01683 g gaben bei 19° und 752 mm red. 1,49 ccm N

	Berechnet für $C_{23}H_{23}O_5N_3$	Gefunden
N	9,97%	10,2%

Auch bei dem Versuch, aus der Oxysäure mit Diazomethan den entsprechenden Dimethylester zu gewinnen, wurde unter Wasserabspaltung der Ester der zweifach ungesättigten Säure erhalten.



Darstellung des Dimethylesters.

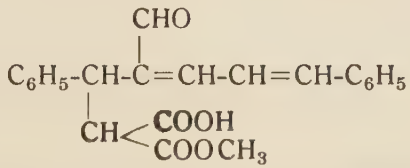
3,8 g Oxysäure werden, feingepulvert, in 20 ccm Äther suspendiert und mit einer Lösung von 0,46 g Diazomethan in ca. 15 ccm Äther langsam versetzt. Die Reaktion tritt sofort ein. Wenn alles Diazomethan zugefügt ist, läßt man über Nacht stehen. Die Lösung wird dann dekantiert, die feste Substanz abgesaugt und aus Alkohol umkristallisiert. Schmelzpunkt 174°—175°.

4,893 mg gaben 13,060 mg CO_2 und 2,570 mg H_2O

	Berechnet für $C_{23}H_{24}O_6$	oder $C_{23}H_{22}O_5$	Gefunden
C	69,5%	73,0%	72,8%
H	6,1%	5,8%	5,9%

Der Ester ist in kalter konzentrierter Schwefelsäure löslich mit rötlich-gelber Farbe und sehr starker grüner Fluoreszenz, welche auch beim Erwärmen nicht verschwindet. Ammoniakalische Silberlösung wird bei gelindem Erwärmen unter Spiegelbildung reduziert.

Die zweifach ungesättigte Aldehydestersäure.



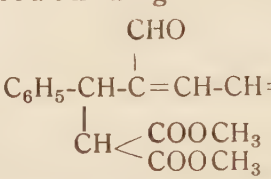
bildet intensiv gefärbte Kristalle vom Schmelzpunkt 156°—157°.

5,271 mg gaben 14,015 mg CO_2 und 2,610 mg H_2O

	Berechnet für $C_{22}H_{20}O_5$	Gefunden
C	72,5%	72,5%
H	5,5%	5,5%

Die Säure ist kalt in konzentrierter Schwefelsäure löslich mit rötlich-gelber Farbe, die beim Stehen in bordeauxrot übergeht. Ammoniakalische Silberlösung wird in der Wärme unter Spiegelbildung reduziert.

Darstellung des Dimethylesters der zweifach ungesättigten Säure.



3 g Aldehydestersäure werden in ca. 20 ccm Äther suspendiert und langsam mit einer Lösung von 0,40 g Diazomethan in ca. 15 ccm Äther versetzt. Die Reaktion mit Diazomethan setzt sofort ein. Nachdem alles Diazomethan zugesetzt ist, läßt man über Nacht stehen. Die Lösung wird dann dekantiert und der feste Ester abgesaugt. Die Ausbeute beträgt 2,5 g, das sind 80,2% der Theorie. Schmelzpunkt 177°—178°.

4,860 mg gaben 12,020 mg CO_2 und 2,580 mg H_2O

	Berechnet für $C_{23}H_{22}O_5$	Gefunden
C	73,0%	73,0%
H	5,8%	5,9%

Auch dieser Ester ist kalt in konzentrierter Schwefelsäure löslich und zwar unter denselben Farberscheinungen wie der weiter oben beschriebene Ester. Ebenso wird ammoniakalische Silberlösung bei gelindem Erwärmen reduziert.

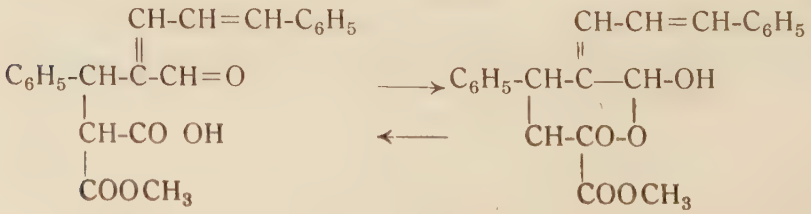
Semicarbazon.

500 mg des Esters werden in 20 ccm Eisessig gelöst und die heiße Lösung mit einer Auflösung von 750 mg Semicarbazid-Chlorhydrat und der berechneten Menge Natriumacetat in möglichst wenig Wasser versetzt. Es wird noch eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Abkühlen tritt alsbald Kristallbildung ein. Schmelzpunkt 172°—173°.

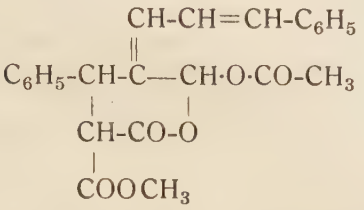
	Berechnet für $C_{24}H_{25}O_5N_3$	Gefunden
N	9,65%	9,54%

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Aldehydestersäure.

Wie viele δ -Aldehyd- bzw. Ketoncarbonsäuren scheint auch die vorliegende Aldehyd-dicarbonestersäure in Form eines Oxylaktons



reagieren zu können. Als solches liefert es mit Essigsäureanhydrid eine Acetylverbindung:

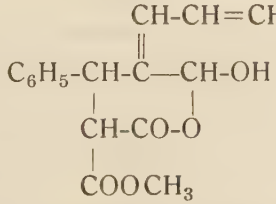


Zu 1,3 g der Estersäure werden 10 ccm Essigsäureanhydrid gegeben und das Gemisch vier Stunden lang im Ölbad zum Sieden erhitzt. Nach 24stündigem Stehenlassen wird das überschüssige Anhydrid und die gebildete Essigsäure im Vakuum abdestilliert und somit die Lösung auf ein Viertel ihres Volumens eingeengt und über Nacht stehen gelassen. Es tritt keine Kristallbildung ein, erst nach dem Verreiben mit Äther scheidet sich eine schmutzig-gelbe Substanz ab, die abgesaugt wird. Das Filtrat wird weiter eingeengt und erneut mit Äther verrieben, bis sich keine feste Substanz mehr abscheidet. Die Acetylverbindung wird aus Acetal umkristallisiert. Schmelzpunkt 171°—172°. Die Substanz liegt als sehr feines Kristallpulver vor.

0,01301 g gaben 0,03392 g CO_2 und 0,00610 g H_2O

	Berechnet für $C_{24}H_{22}O_6$	Gefunden
C	70,9%	70,7%
H	5,4%	5,3%

Unter dem Einfluß des Sonnenlichtes verwandelt sich die gelbe, zweifach ungesättigte Aldehyd-dicarbonestersäure — nicht aber die um ein Mol. Wasser reichere Oxyestersäure — in eine isomere, farblose Säure um.



Die gelbe, zweifach ungesättigte Säure wird solange dem Sonnenlicht unter häufigem Wenden ausgesetzt, bis sie ganz in die farblose Form übergegangen ist, was je nach der Intensität des Lichtes einen Tag bis zwei Wochen dauern kann. Die Strahlen der Quarzlampe würden diese Umwandlung auch hervorrufen,

doch macht schon die geringe Wärmestrahlung die Umwandlung rückläufig, wie es überhaupt gelingt, durch Erwärmen die gelbe Form der Säure wiederzuerhalten. Daher ist auch der Schmelzpunkt der farblosen Säure mit dem der gelben derselbe. Auch unter dem Einfluß von Lösungsmitteln geht die farblose Säure mehr oder weniger vollständig in die gelbe Form über.

6,127 mg gaben 16,255 mg CO_2 und 3,063 mg H_2O

	Berechnet für $C_{22}H_{20}O_5$	Gefunden
C	72,5%	72,48%
H	5,5%	5,48%

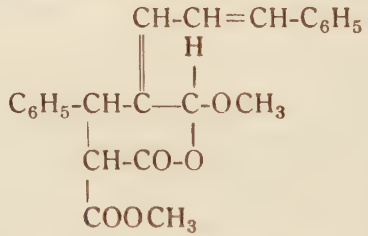
Methoxylbestimmung:

0,03217 g verbrauchten 5,46 ccm $^n/_{10}$ $Na_2S_2O_3$

	Berechnet für $C_{22}H_{20}O_5$	Gefunden
OCH_3	8,52%	8,60%

Die farblose, zweifach ungesättigte Säure löst sich ebenfalls in konzentrierter Schwefelsäure mit rötlich-gelber Farbe, welche bei einigem Stehen in bordeauxrot übergeht.

Darstellung des Dimethylesters.



3 g der farblosen Aldehydestersäure werden in 20 ccm Äther suspendiert und langsam mit einer Lösung von 0,40 g Diazomethan in ca. 15 ccm Äther versetzt. Auch hier setzt die Reaktion sofort ein, man läßt dann noch über Nacht stehen und dekantiert dann die Flüssigkeit. Der Ester wird abgesaugt und aus Alkohol umkristallisiert. Schmelzpunkt 166°—167°.

5,098 mg gaben 13,645 mg CO_2 und 2,650 mg H_2O

	Berechnet für $C_{23}H_{22}O_5$	Gefunden
C	73,0%	73,2%
H	5,8%	5,8%

Methoxylbestimmung:

0,02367 g verbrauchten 7,66 ccm $Na_2S_2O_3$ $^n/_{10}$

	Berechnet für $C_{23}H_{22}O_5$	Gefunden
OCH_3	16,4%	16,4%

Der Ester ist kalt in konzentrierter Schwefelsäure löslich mit rötlich-gelber Farbe und starker grüner Fluoreszenz.

Lebenslauf

Am 28. September 1903 wurde ich als Tochter des damaligen Regierungsassessors Joh. Victor Bredt und seiner Ehefrau Ada geb. Bredt in Koblenz geboren. Ich bin evangelischer Konfession und rein arischer Abstammung.

Nachdem ich zunächst auf dem Lande privat unterrichtet wurde, besuchte ich fast ein Jahr das Lyceum in Barmen-Mittelbarmen, das ich Ostern 1920 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Nach einer Ausbildung auf einer landwirtschaftlichen Frauenschule — Amalienruh bei Meiningen — und einer Reifensteiner Frauenschule — Chattenbühl bei Hann. Münden — sowie einigen Jahren praktischer Tätigkeit in der Landwirtschaft, bereitete ich mich auf das Abitur vor, das ich nach 1¼jährigem Besuch der Marburger Oberrealschule dort bestand.

Ostern 1928 begann ich das Studium der Chemie in Marburg, wo ich das erste Verbandsexamen am 2. Februar 1931 bestand. Vom SS. 1933 bis zum Ende des WS 1933/34 mußte ich das Studium unterbrechen. Im SS. 1934 studierte ich in Bonn, ging dann wieder zum WS nach Marburg, wo ich am 8. April 1935 das zweite Verbandsexamen ablegte. Mit der vorliegenden Arbeit war ich vom November 1935 bis zum Juni 1938 beschäftigt. Am 19. September bestand ich das mündliche Doktorexamen.

Meine akademischen Lehrer waren:

in Marburg:

Baars, Claussen, Grüneisen, Krollpfeiffer, Meerwein, Strecker, Thiel, Weigel und Wittig;

in Bonn:

Antropoff, Dilthey, Hertel und Wizinger.

Ihnen allen danke ich für meine Ausbildung.

Vor allem möchte ich es nicht versäumen, meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. H. Meerwein, unter dessen Anleitung die vorliegende Arbeit entstand, für sein mir stets erwiesenes Wohlwollen und für seine Unterstützung besonders zu danken.

Ada Bredt.